

10/531868

Rec'd USPTO 19 APR 2005

531,868

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. Mai 2004 (06.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/037390 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/14**, C07D 301/12, 301/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011735

(22) Internationales Anmelde datum:
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 49 379.0 23. Oktober 2002 (23.10.2002) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];, 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BABLER, Peter [DE/DE]; Maria-Mandel-Str. 18, 68519 Vierheim (DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn 33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim-Henrique [PT/DE]; Reiherstr. 29a, 67166 Otterstadt (DE). RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526 Ladenburg (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; ISENBRUCK BÖSL HÖRSCHLER WICHHMANN HUHN, PATENTANWÄLTE, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/037390 A1

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUSLY RETURNING AN OLEFIN WHICH IS NOT REACTED WITH HYDROPEROXIDES DURING OXIDATION BY OLEFINS BY MEANS SOLVENT WASHING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN RÜCKFÜHRUNG DES BEI DER OXIDATION VON OLEFINEN MIT HYDROPEROXIDEN NICHT UMGESETZTEN OLEFINS MITTELS LÖSUNGSMITTELWÄSCHE

(57) Abstract: The invention relates to a method for continuously returning an olefin which has not been reacted with hydroperoxide in order to form oxiranes during the oxidation of olefins. Said olefin is contained in the flow of waste gas which is produced during oxidation. Said method is characterised by the following steps: (i) separating the olefin from the flow of waste gas by absorption in a hydrocarbon, (ii) desorption of the olefin from the hydrocarbon, (iii) returning the olefin obtained in step (ii) into the oxidation process.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst: (i) Abtrennung des Olefins aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff, (ii) Desorption des Olefins aus dem Kohlenwasserstoff, (iii) Rückführung des in Stufe (ii) erhaltenen Olefins in den Oxidationsprozess.

**Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von
Olefinen mit Hydroperoxiden nicht umgesetzten Olefins
mittels Lösungsmittelwäsche**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, wobei das Olefin aus dem bei der Oxidation entstehenden Abgasstrom zunächst in einem Lösungsmittel, das aus Kohlenwasserstoffen besteht, vorzugsweise Tetradekan, absorbiert, anschließend daraus desorbiert, eventuell von Aliphaten gereinigt, und in den Oxidationsprozess zurückgeführt wird. Besonders vorteilhaft lässt sich das Verfahren zur Rückführung des bei der Herstellung von Propenoxid eingesetzten Propens anwenden. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung, mit der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann.

Bekanntlich nimmt bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen mit steigendem Olefinumsatz die Selektivität der Oxiranbildung zugunsten unerwünschter Nebenreaktionen deutlich ab. Um trotzdem eine hohe Selektivität von beispielsweise über 95 % erreichen zu können, werden deshalb insbesondere im technischen Maßstab diese Reaktionen vorzugsweise nur bis zu einem Olefinumsatz von ca. 85 bis 98 % betrieben.

Es ist auch bereits bekannt, das nicht umgesetzte Olefin aus dem Reaktionsprozess zu isolieren und dann wieder in den Oxidationsprozess zurückzuführen.

So wurde ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem ein Gasgemisch, bestehend aus dem Olefin und Sauerstoff, der aus der Zersetzungreaktion des bei der Oxidation als Hydroperoxid verwendeten Wasserstoffperoxids stammt, abgetrennt, das Olefin in einem flüssigen Absorptionsmittel aus dem Gasgemisch absorbiert und dem Sauerstoff ein Inertgas in ausreichender Menge zugesetzt wird, um die Bildung entflammbarer Gaszusammensetzungen zu verhindern (EP-B 0 719 768 B1). In

einer bevorzugten Ausführung wird dieses Verfahren zur Wiedergewinnung von Propen aus der Umsetzung mit Wasserstoffperoxid zu Propenoxid verwendet. Als Inertgas wird vorzugsweise Methan und als flüssiges Absorptionsmittel ein Gemisch, das Isopropanol und Wasser umfasst, eingesetzt. Weniger vorteilhaft können nach diesem Verfahren auch Kohlenwasserstoffe, wie Heptan und Oktan, sowie Methanol und Aceton verwendet werden.

Ein Nachteil des geschilderten Verfahrens ist jedoch darin zu sehen, dass der zur Absorption verwendeten Kolonne zusätzlich zum Abgasstrom ein weiteres Gas, insbesondere Methan, zugeführt werden muss. Durch diese Maßnahme soll aufgrund des Sauerstoffanteils im Gasgemisch die Ausbildung explosionsfähiger Gemische verhindert werden.

Auch wirkt sich bei diesem Verfahren die geringe Löslichkeit des Olefins im wasserhaltigen Isopropanol nachteilig aus. Beispielsweise müssen gemäß der Beschreibung Lösungsmittelgemische verwendet werden, die einen Gehalt an Wasser zwischen 30,6 Mol-% und 57,2 Mol-% aufweisen. Dieser hohe Wassergehalt beeinträchtigt die Löslichkeit des Olefins im Isopropanol. Deshalb müssen relativ große Mengen an Lösungsmittel eingesetzt werden, um das Olefin trotzdem durch Absorption aus dem Abgasstrom gewinnen zu können.

Es war daher die Aufgabe gestellt, ein verbessertes Verfahren zur Rückgewinnung des bei der Oxidation von Olefinen zu Oxiranen verwendeten Olefins bereitzustellen, das ohne die zusätzliche Einspeisung eines Inertgases in die Absorberkolonne auskommt, und mit dem eine effektivere Rückgewinnung des Olefins aus dem Abgasstrom möglich ist als beim Verfahren des Standes der Technik.

Diese Aufgabe konnte erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, dass man das bei der Oxidation eines Olefins mit Hydroperoxid zum Oxiran im Abgasstrom enthaltene nicht umgesetzte Olefin zunächst in einer Absorptionsanlage mit einem Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Tetradekan, unter Absorption aus dem Abgasstrom

abtrennt, daraus durch Desorption wieder freisetzt und in den Oxidationsprozess zurückführt.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst

- (i) Abtrennung des Olefins aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff,
- (ii) Desorption des Olefins aus dem Kohlenwasserstoff,
- (iii) Rückführung des in Stufe (ii) erhaltenen Olefins in den Oxidationsprozess.

Vorzugsweise wird dabei der in Stufe (ii) nach Desorption des Olefins erhaltene Kohlenwasserstoff in Stufe (i) zurückgeführt.

Die Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxiden zu Oxiranen ist bekannt und kann nach bekannten Methoden durchgeführt werden. Solche Methoden sowie ein technisches Verfahren werden beispielsweise in der WO 00/07965 beschrieben.

Zur Abtrennung der bei der Oxidation entstehenden Oxirane aus den Reaktionsgemischen können beispielsweise Destillationskolonnen verwendet werden. Hierbei werden Abgasströme am Kopf der Kolonnen erhalten. Diese Abgasströme enthalten als Komponenten stets nicht umgesetztes Olefin und eine geringe Menge Sauerstoff, der aus der Zersetzungreaktion des eingesetzten Hydroperoxides stammt. Zur besseren Regelung der Destillation werden üblicherweise Inertgase, vorzugsweise Stickstoff, verwendet. Da diese gleichfalls über den Kopf der Kolonnen entnommen werden, enthalten die Abgasströme somit auch diese Gase. Damit ist es beim erfindungsge-mäßen Verfahren nicht mehr notwendig, ein zusätzliches Gas zur Vermeidung explosionsfähiger Gemische in die Absorptionsanlage einzuspeisen.

Des Weiteren besitzen die als Absorptionsmittel eingesetzten Kohlenwasserstoffe ein ausgezeichnetes Lösungsvermögen für Olefine, so dass das Verfahren unter Verwendung vergleichsweise geringer Mengen Absorptionsmittel betrieben werden kann. Für die technische Anwendung ist das neue Verfahren deshalb außerordentlich vorteilhaft.

Der Begriff Kohlenwasserstoffe umfasst aliphatische, cyclische, alicyclische, gesättigte, ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe, die auch mit aliphatischen Resten substituiert sein können. Die Kohlenwasserstoffe können auch in Form ihrer Gemische in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Es ist bevorzugt, dass die Kohlenwasserstoffe mehr als 10 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

Vorzugsweise wird als Kohlenwasserstoff Tetradekan eingesetzt.

Der Begriff Tetradekan umfasst dabei ein Gemisch langkettiger Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2} , wobei n eine ganzzahlige Zahl zwischen 10 und 20, vorzugsweise zwischen 13 und 15 bedeutet. In diesem Gemisch soll die Komponente Tetradekan der Formel $C_{14}H_{30}$ anteilmäßig in Mengen von vorzugsweise mindestens 10 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 30 %, insbesondere mindestens 50 Gew.-% vorhanden sein, wobei die Gesamtmenge aller im Gemisch vorhandenen Komponenten 100 Gew.-% beträgt. Demzufolge ist es nicht erforderlich, dass das für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Tetradekan in besonders hoher Reinheit vorliegt. Besagtes Gemisch kann beispielsweise bei der Erdölraffination erhalten werden, wobei das Gemisch der entsprechenden Fraktion entnommen wird. Als weitere Komponenten können demzufolge neben dem Tetradekan weitere gesättigte Kohlenwasserstoffe, die auch verzweigt oder unverzweigt, langkettig, cyclisch oder alicyclisch sein können, vorliegen. Ein solches Gemisch kann auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten.

Der zur Absorption verwendete Kohlenwasserstoff bzw. das zur Absorption verwendete Kohlenwasserstoffgemisch, insbesondere Tetradekan oder ein Kohlenwasserstoffgemisch enthaltend Tetradekan, weist vorzugsweise einen Siedepunkt zwischen 200 und 300 °C, vorzugsweise 220 bis 270 °C auf. Ein solcher Kohlenwasserstoff bzw. ein solches Kohlenwasserstoffgemisch zeigt ein außerordentlich günstiges Lösungsvermögen für die bei der Olefinoxidation mit Hydroperoxiden eingesetzten Olefine, insbesondere für Propen. Insbesondere Tetradekan oder Kohlenwasserstoffgemische enthaltend Tetradekan zeigen dieses vorteilhafte Lösungsvermögen.

10

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun zweckmäßigerweise der aus einem Oxidationsprozess eines Olefins zu einem Oxiran (Epoxidation) stammende Abgasstrom, der auch eine Kombination mehrerer Abgasströme darstellen kann, mittels eines Verdichters auf einen Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 6 bar, komprimiert, anschließend mit Kaltwasser auf eine Temperatur von vorzugsweise 5 bis 35 °C gekühlt, und zur Abtrennung des Olefins einer Absorptionsanlage zugeführt.

Solche Absorptionsanlagen bestehen vorzugsweise aus dem Absorptions- und 20 einem nachgeschalteten Desorptionsapparat. Endprodukte einer solchen Anlage sind stets das durch selektive Absorption abgetrennte Gas sowie das Restgasgemisch. Außerdem fällt das regenerierte Absorptionsmittel an, das im Kreislauf in den Absorptionsapparat zurückgeführt wird.

25 In der Absorptionsanlage können vorzugsweise im Gegenstrom arbeitende Füllkörper-, Bodenkolonnen und Blasensäulen sowie in Sonderfällen Venturiwäscher eingesetzt werden. In der Gesamtanlage sind die Absorptions- und Desorptionsapparate zu einer kontinuierlich arbeitenden Einheit verbunden.

30 Dabei werden der Abgasstrom aus dem Oxidationsprozess zunächst dem Absorptionsapparat vorzugsweise im unteren Teil und der Kohlenwasserstoff im oberen Teil zugeführt. Dadurch kommt es zu einem ausgeprägten Gegenstrom der Strö-

me. Eine weitere Zuführung von zusätzlichem Inertgas, wie es beim Stand der Technik geschilderten Verfahren erforderlich ist, ist nicht notwendig, da der Abgasstrom bereits aus dem Prozess Komponenten, vorzugsweise Stickstoff, enthält, die die Ausbildung einer explosionsfähigen Atmosphäre verhindern.

5

Der im Absorptionsapparat herrschende Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 6 bar, erhöht die Löslichkeit der lösbarer Bestandteile des Abgasstroms, insbesondere des nicht umgesetzten Olefins, im Kohlenwasserstoff, der vorzugsweise Tetradekan ist. Am Kopf der Kolonne verlässt dann der reine, nicht lösbarer Gasbestandteil den Absorptionsapparat. Dies sind vorzugsweise Stickstoff, Sauerstoff und in geringen Mengen Olefin, beispielsweise Propen, falls dieses in den Oxidationsprozess eingesetzt wird.

Durch den Anteil an inerten Gasen im Abgasstrom der Oxidation verläuft die Stofftrennung außerhalb des Bereiches, in welchem sich explosionsfähige Gemische mit Sauerstoff bilden können. Deshalb erübrigt sich eine zusätzliche Einspeisung weiterer Gase zur Ausbildung nicht explosionsfähiger Gemische. Dieser nicht lösbarer Gasanteil kann beispielsweise einer Verbrennung zugeführt werden.

20 Der am Kolonnensumpf anfallende und mit Olefin beladene Kohlenwasserstoff wird der Desorptionsstufe zugeführt. Für die Desorption stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung, die nahezu äquivalent sind und deren Einsatz von der Verfügbarkeit einer Kälteanlage abhängt.

25 Steht eine Kälteanlage mit Sole (ca. - 35 °C) zur Verfügung, wird die Desorption vorzugsweise in einer Destillationskolonne bei einem Druck von 1 bis 3 bar durchgeführt. In diesem Fall wird das Olefin in der Kolonne vom Kohlenwasserstoff gereinigt und über den Kopf der Kolonne in flüssiger Form abgetrennt, mit einer herkömmlichen Pumpe als Flüssigkeit auf ein höheres Druckniveau gebracht
30 und entweder direkt der Reaktionsstufe oder einer weiteren Reinigungsstufe zugeführt. Am Sumpf fällt der vom Olefin befreite Kohlenwasserstoff an, welcher abgekühlt und anschließend in die Absorptionskolonne zurückgeführt wird.

Steht keine Kälteanlage zur Verfügung, so empfiehlt es sich, die Desorption als einstufige Entspannungsverdampfung, auch als Flash bezeichnet, bei einem Druck von 1 bis 3 bar und einer Temperatur von 50 bis 100 °C, vorzugsweise 70 bis 90 °C durchzuführen. In diesem Fall wird das Olefin dampfförmig abgetrennt und in einem anschließenden Wärmetauscher gekühlt, beispielsweise auf ca. 35 °C oder auf Raumtemperatur. Mit Hilfe eines Verdichters wird der abgekühlte Gasstrom auf einen Druck von ca. 11 bis 12 bar verdichtet, so dass er unter Verwendung von normalem Flusswasser als Kühlmittel verflüssigt werden kann. Als Verdichter eignen sich beispielsweise Hubkolbenverdichter. Der in der Verdampfung übrigbleibende Kohlenwasserstoff enthält in diesem Fall noch geringe Konzentrationen des Olefins. Wird Propen als Olefin eingesetzt, so beträgt der Anteil ca. Gew.-1 %. Er wird in einem Wärmetauscher abgekühlt und in die Absorptionsstufe zurückgeführt. Der verflüssigte Gasstrom kann nun entweder direkt der Reaktionsstufe oder einer weiteren Reinigungsstufe zugeführt werden.

15

Demgemäß ist das erfindungsgemäße Verfahren in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch gekennzeichnet, dass das Olefin bei einem Druck von 3 bis 6 bar und einer Temperatur von 5 bis 35 °C absorbiert und bei einem Druck von 1 bis 3 bar in einer Destillationskolonne über Kopf flüssig oder in einer Entspannungsverdampfung bei einem Druck von 1 bis 3 bar und einer Temperatur von 70 bis 90°C dampfförmig abgetrennt wird.

In einer weiteren Ausführung ist es möglich, die Absorptionsanlage auch in Form einer Extraktionsanlage zu betreiben. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn das abzutrennende Olefin beim Entspannen der Apparatur aus dem Kohlenwasserstoff nicht gasförmig desorbiert werden kann, sondern sich beispielsweise als flüssige Phase abscheidet. Geeignete Anlagen bestehen beispielsweise aus einer Gegenstromextraktionsapparatur mit nachgeschalteten Rektifizierkolonnen zur Aufbereitung des Kohlenwasserstoffs und des flüssigen Olefins.

30

Das Olefin, das vorzugsweise in einer Reinheit von mindestens 95 % anfällt, kann nun ohne weitere Reinigungsschritte dem Oxidationsprozess mit dem Hydroper-

oxid erneut zugeführt werden.

Besonders vorteilhaft beim erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass das Olefin in dem Maße, wie es aus dem Abgasstrom der Oxidation abgetrennt wird, wieder in den Oxidationsprozess zurückgeführt werden kann. Somit ist ein wirtschaftlich außerordentlich günstiges und kontinuierlich zu betreibendes Verfahren möglich.

In einer bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Abgasstrom zusätzlich zum Olefin noch weitere Komponenten, beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe. Dabei können die gesättigten Kohlenwasserstoffe bereits im eingesetzten Olefin enthalten sein.

Vorzugsweise wird in die Oxidationsstufe als Olefin Propen eingesetzt. Dieses enthält als gesättigten Kohlenwasserstoff bevorzugt Propan. Vorzugsweise können Fraktionen eingesetzt werden, die Propen und Propan im Volumenverhältnis von etwa 97 : 3 bis 95 : 5 enthalten. Solche Gemische werden auch als Propen mit der Reinheitsstufe "chemical grade" bezeichnet. Vorzugsweise wird bei der Propenoxidherstellung Propen dieser Reinheitsstufe verwendet.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält daher der Abgasstrom aus der Umsetzung von Propen zu Propenoxid als Olefin Propen sowie als gesättigten Kohlenwasserstoff Propan.

Wie vorstehend erläutert umfasst dann der Abgasstrom neben dem Propen und Propan auch Inertgase, insbesondere Stickstoff, und eine geringe Menge Sauerstoff.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das vom Propen und Propan befreite Abgas am Kopf des Absorptionsapparates und der mit Propen und Propan beladene Kohlenwasserstoff, welcher vorzugsweise Tetradekan ist, am Sumpf der Kolonne abgetrennt.

In der nachgeschalteten Desorptionsstufe wird nun bei einem Druck von ca. 1 bis 3 bar das Gemisch aus Propen und Propan nach einer der vorstehend beschriebenen Ausführungen entweder in flüssiger oder dampfförmiger Form vom Kohlenwasserstoff abgetrennt. Der Kohlenwasserstoff wird gekühlt und in die Absorptionsstufe zurückgeführt.

Der anfallende Strom der leichtsiedenden Komponenten Propen und Propan kann anschließend in einem C₃-Splitter, wie er beispielsweise beschrieben ist in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol A22, Seite 214, in die Komponenten Propen und Propan getrennt werden. Die Trennung kann dabei in einer Kolonne bei einem Druck von ca. 15 bis 25 bar erfolgen. Man kann zur Trennung auch thermisch gekoppelte Kolonnen verwenden und diese beispielsweise bei einem Druck von ca. 15 bzw. 25 bar betreiben. Das Propen wird dabei über den Kopf des als Kolonne ausgerüsteten C₃-Splitter abgezogen, das Propan über den Sumpf.

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Abtrennung vom Kohlenwasserstoff erhaltene Propen/Propan-Gemisch in einem C₃-Splitter in Propen und Propan aufgetrennt wird.

Das abgetrennte Propen kann nun wieder dem Oxidationsprozess mit dem Hydroperoxid zugeführt werden. Das Propan kann als Energiequelle zur Dampferzeugung verwendet werden.

Als Beispiele für Olefine, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Abgasströmen abgetrennt werden können, die bei der Oxidation besagter Olefine mit Hydroperoxid zu den entsprechenden Oxiranen entstehen, seien folgende Verbindungen genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene,

Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, 5 Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A, Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole, Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 10 Maleinsäure, Vinylessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

Als Hydroperoxide kommen für die Oxidation sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung des Olefins geeignet sind, in Betracht. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Als Hydroperoxid kann auch Wasserstoffperoxid eingesetzt werden, beispielsweise als wässrige Lösung. 15

Die Abgasströme können dabei auch aus Oxidationsprozessen stammen, bei denen 20 die Umsetzung des Olefins mit dem Hydroperoxid katalysiert wird, beispielsweise durch heterogene Katalysatoren.

In einer besonders bevorzugten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Propen aus einem Abgasstrom abgetrennt, der bei der Oxidation von Propen mit 25 Wasserstoffperoxid zu Propenoxid erhalten wird. Als bevorzugter Kohlenwasserstoff wird für diese Abtrennung Tetradekan eingesetzt.

Ebenso betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie wenigstens einen Reaktor zur Herstellung des Oxirans, wenigstens eine Absorptions- und Desorptions- 30 Einheit zur Abtrennung des Olefins sowie einen C₃-Splitter umfasst.

Die in den Figuren 1 und 2 dargestellten Fließbilder verdeutlichen, wie Propen mittels Tetradekanwäsche aus einem Abgasstrom, der bei der Epoxidierung (Oxidation) von Propen zu Propenoxid entsteht, erfindungsgemäß zurückgewonnen werden kann. Dabei ist in Figur 1 die Rückgewinnung ohne Kälteanlage und in Figur 2 die
5 Rückgewinnung bei Verfügbarkeit einer Kälteanlage dargestellt.

Bezugszeichenliste für die Figurenbeschreibung

Figur 1: A Abgas aus Epoxidierung

5 B Absorptionseinheit
V Verdichter
W Wärmetauscher
K Kolonne
T Tetradekan
10 I Inertgase (N₂), O₂

C Desorptionseinheit
V Verdichter
E Behälter für Entspannungsverdampfung
15 W Wärmetauscher

D C3-Splitter
P Propan (und Hochsieder)
C3" Propen "chemical grade"
20

Figur 2: A Abgas aus Epoxidierung

B Absorptionseinheit
V Verdichter
25 W Wärmetauscher
T Tetradekan
K Kolonne
I Inertgase (N₂) O₂

30 C Desorptionseinheit
S Kühlsole (-35 °C)
W Wärmetauscher

H Hochsieder

K Kolonne

D C3-Splitter

S P Propan

C3" Propen "chemical grade"

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass es die Stufen (i) bis (iii) umfasst
 - 5 (i) Abtrennung des Olefins aus dem Abgasstrom durch Absorption in einem Kohlenwasserstoff,
 - (ii) Desorption des Olefins aus dem Kohlenwasserstoff,
 - (iii) Rückführung des in Stufe (ii) erhaltenen Olefins in den Oxidationsprozess.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der in Stufe (ii) nach Desorption des Olefins erhaltene Kohlenwasserstoff in Stufe (i) zurückgeführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Kohlenwasserstoff Tetradekan eingesetzt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Olefin bei einem Druck von 3 bis 6 bar und einer Temperatur von 5 bis 35 °C absorbiert und bei einem Druck von 1 bis 3 bar in einer Destillationskolonne in flüssiger Form oder in einer Entspannungsverdampfung bei einem Druck von 1 bis 3 bar und einer Temperatur von 70 bis 90 °C in dampfförmiger Form abgetrennt wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Inertgase und eine geringe Menge Sauerstoff umfasst.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom Stickstoff umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Abgasstrom ein Gemisch aus Propen und Propan umfasst.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Abtrennung vom Kohlenwasserstoff erhaltene Propen/Propan-Gemisch in einem C₃-Splitter in Propen und Propan aufgetrennt wird.
9. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Rückführung des bei der Oxidation von Olefinen mit Hydroperoxid zu Oxiranen nicht umgesetzten Olefins, das im während der Oxidation entstehenden Abgasstrom enthalten ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung wenigstens einen Reaktor zur Herstellung des Oxirans, wenigstens eine Absorptions- und Desorptionseinheit zur Abtrennung des Olefins und einen C₃-Splitter umfasst.
10

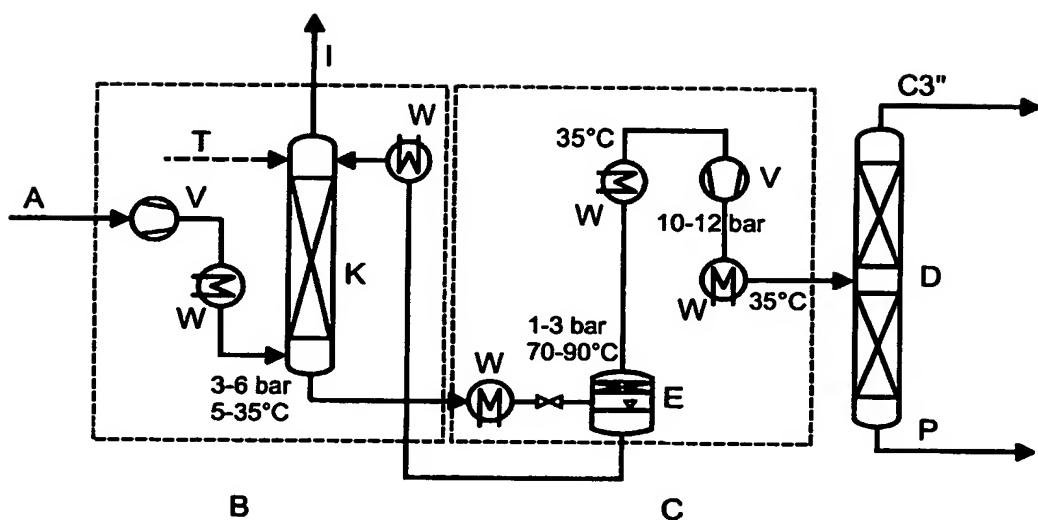
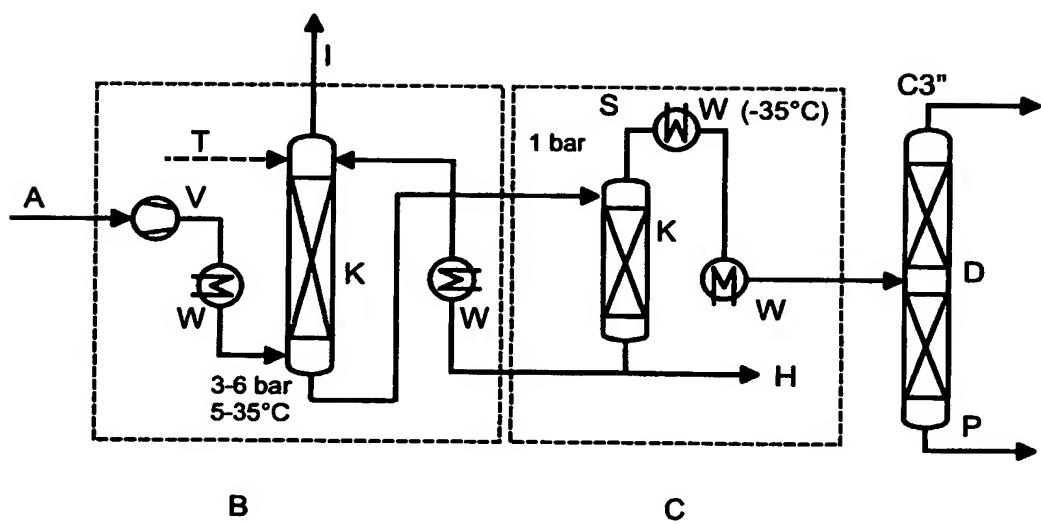
FIG. 1

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D53/14 C07D301/12 C07D301/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 719 768 A (ARCO CHEM TECH) 3 July 1996 (1996-07-03) cited in the application column 4, line 53-57 ---	1-9
Y	EP 0 583 828 A (DOW CHEMICAL CO) 23 February 1994 (1994-02-23) column 4, line 47 -column 5, line 5 ---	1-9
Y	DE 12 12 507 B (BAYER AG) 17 March 1966 (1966-03-17) claim 1; example 14 ---	1-9
Y	US 5 599 955 A (VORA BIPIN V ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) example 1 ---	1-9 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 February 2004

Date of mailing of the international search report

27/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steendijk, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/11735

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,Y	WO 02 102496 A (DEGUSSA ;UHDE GMBH (DE)) 27 December 2002 (2002-12-27) claims 14,15,18 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/11735

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0719768	A	03-07-1996	US DE DE EP	5468885 A 69508051 D1 69508051 T2 0719768 A1		21-11-1995 08-04-1999 15-07-1999 03-07-1996
EP 0583828	A	23-02-1994	US CA DE DE EP JP JP	5233060 A 2103973 A1 69302342 D1 69302342 T2 0583828 A2 2972496 B2 7053536 A		03-08-1993 14-02-1994 30-05-1996 28-11-1996 23-02-1994 08-11-1999 28-02-1995
DE 1212507	B	17-03-1966	GB US	1017144 A 3312719 A		19-01-1966 04-04-1967
US 5599955	A	04-02-1997	NONE			
WO 02102496	A	27-12-2002	EP WO	1270062 A1 02102496 A1		02-01-2003 27-12-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Rechbericht
PCT/EP 03/11735

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/14 C07D301/12 C07D301/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 7 B01D C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 719 768 A (ARCO CHEM TECH) 3. Juli 1996 (1996-07-03) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 53-57 ---	1-9
Y	EP 0 583 828 A (DOW CHEMICAL CO) 23. Februar 1994 (1994-02-23) Spalte 4, Zeile 47 - Spalte 5, Zeile 5 ---	1-9
Y	DE 12 12 507 B (BAYER AG) 17. März 1966 (1966-03-17) Anspruch 1; Beispiel 14 ---	1-9
Y	US 5 599 955 A (VORA BIPIN V ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Beispiel 1 ---	1-9
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
19. Februar 2004	27/02/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Steendijk, M

INTERNATIONALER ~~RECHERCHENBERICHT~~Internationaler Rechbericht
PCT/EP 03/11735

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,Y	WO 02 102496 A (DEGUSSA ;UHDE GMBH (DE)) 27. Dezember 2002 (2002-12-27) Ansprüche 14,15,18 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Rechenbericht

PCT/EP 03/11735

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0719768	A	03-07-1996	US DE DE EP	5468885 A 69508051 D1 69508051 T2 0719768 A1		21-11-1995 08-04-1999 15-07-1999 03-07-1996
EP 0583828	A	23-02-1994	US CA DE DE EP JP JP	5233060 A 2103973 A1 69302342 D1 69302342 T2 0583828 A2 2972496 B2 7053536 A		03-08-1993 14-02-1994 30-05-1996 28-11-1996 23-02-1994 08-11-1999 28-02-1995
DE 1212507	B	17-03-1966	GB US	1017144 A 3312719 A		19-01-1966 04-04-1967
US 5599955	A	04-02-1997		KEINE		
WO 02102496	A	27-12-2002	EP WO	1270062 A1 02102496 A1		02-01-2003 27-12-2002